

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平3-47840

⑤ Int. Cl. 5

C 08 G 77/14  
77/20  
77/26  
C 08 J 3/14

識別記号

NUG  
NUJ  
CFH

庁内整理番号

6609-4 J  
6609-4 J  
7918-4 F

④ 公開 平成3年(1991)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁)

⑤ 発明の名称 球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及びその製造方法

② 特願 平1-310788

② 出願 平1(1989)12月1日

優先権主張 ② 平1(1989)4月18日 ③ 日本 (JP) ④ 特願 平1-98422

⑦ 発明者 寺江 信幸 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ  
コーン電子材料技術研究所内⑦ 発明者 井口 良範 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ  
コーン電子材料技術研究所内⑦ 発明者 須藤 雅則 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ  
コーン電子材料技術研究所内

⑦ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑦ 代理人 弁理士 滝田 清暉

## 明細書

## 1. 発明の名称

球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## 1) 一般式

 $(CH_2SiO_{2n})_m (ASiO_{2n})_n \dots \dots (I)$ 

(但し、Aはアミノ基、エポキシ基及びビニル基の中から選ばれる基、又はそれらの官能性基を少くとも1つ有する一価の有機基、 $n/(m+n)$ は0.001~0.400であり、m及びnは正の整数である。)で表されることを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子。

2)  $(CH_2SiO_{2n})_m (ASiO_{2n})_n \dots \dots (I)$ 

(但し、 $n/(m+n)$ は0.001~0.400であり、m及びnは正の整数である。)で表される球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法であって、一般式

 $CH_2Si(OR)_2 \dots \dots (II)$  で表されるメチルト

リアルコキシシラン及びその部分加水分解物からなる群から選択された少なくとも1種と、一般式  $ASi(OR)_2 \dots \dots (III)$  で表されるオルガノトリアルコキシシラン及びその部分加水分解物からなる群から選択された少なくとも1種との混合物からなる原料を、アルカリ性物質を含む水溶液中で加水分解縮合させた後中和し乾燥することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法(但し、一般式(I)及び一般式(III)中のAは、アミノ基、エポキシ基及びビニル基の中から選ばれる基、又はそれらの官能性基を少くとも1つ有する一価の有機基であり、一般式(II)及び(III)中のRは炭素原子数1~4のアルキル基である)。

## 3. 発明の詳細な説明

## 《産業上の利用分野》

本発明はポリオルガノシルセスキオキサン及びその製造方法に関し、特に、官能性の有機基を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン及びその製造方法に関する。

## 《従来の技術》

自由流動性に優れたポリメチルシリセスキオキサン微粉末及びその製造方法については公知であり、ゴム、プラスチック、塗料、インク、化粧品などの分野において潤滑性、撥水性、防汚性、離型性、応力緩和等の向上の目的で使用されている（例えば特開昭61-159427号、同61-159461号、同61-159463号、同61-159467号、同61-159754号、同61-159474号、同62-121093号、同62-128162号、同62-202325号、同62-215646号、同62-232448号、同62-233248号、同62-238792号、同62-259304号、同63-8461号、同63-10662号、同63-15848号、同63-15849号、同63-17958号、同63-283908号、同63-39929号、同63-58450号公報参照）。

これらのポリメチルシリセスキオキサン粉末は、

形状が球状であるため、合成樹脂の充填剤及び添加剤として、例えば合成樹脂フィルム、紙等のすべり性付与や離型性付与剤として用いられ、特に粒径分布が極めて狭いことから、塗料等においてその薄膜の厚さが厳しく管理されるような用途に適しているとされている。しかしながら、これらの諸特性を付与する目的で、ゴム、プラスチック等に上記のポリメチルシリセスキオキサン微粉末を配合しても、ベースであるゴムやプラスチック等とポリメチルシリセスキオキサンとの間に親和性がないため、得られるゴムやプラスチック等に付与される前記諸特性の耐久性が十分ではないという欠点を有している。

一方、上記ポリメチルシリセスキオキサン微粉末の代わりに、表面処理して官能性を付与した微粒子シリカを使用することも行われている。

このような官能性を有する微粉末としては、例えば、微粒子シリカの表面にシラサン処理によってビニル基を結合させたものがあるが、この微粉末にはアンモニアの残留による臭い及び触媒活性

の低下があるという問題がある。又、微粒子シリカに有機溶媒中で水及び酸触媒の存在下でオルガノトリアルコキシランを滴下して表面変性させた微粒子シリカも知られている（特開昭62-72515号公報参照）。しかしながらこの場合には、表面変性する際に大量の有機溶媒が排出されるほか、処理に費やす時間も非常に長いという不利がある。

何れにしても、微粒子シリカの表面変性だけでは、ポリメチルシリセスキオキサン微粒子を使用した場合に得られる優れた潤滑性、撥水性、離型性、応力緩和向上等の特性は得られない。

そこで、上記ポリメチルシリセスキオキサン微粒子を使用した場合に得られる諸特性の持続性を向上させる方法の開発が望まれていた。

本発明者等は従来の係る欠点を解決すべく観察検討した結果、ポリメチルシリセスキオキサン球状粒子にアミノ基、エポキシ基及びビニル基の何れかの基を導入することにより、ポリメチルシリセスキオキサン微粒子を使用することにより得ら

れる諸特性の持続性を著しく改善することができることを見い出し本発明に到達した。

## 《発明が解決しようとする問題点》

従って本発明の第1の目的は、優れた潤滑性、撥水性、離型性、応力緩和向上等の諸特性を長期にわたり持続させることのできる新規なポリオルガノシリセスキオキサン球状微粒子を提供することにある。

本発明の第2の目的は、上記新規なポリオルガノシリセスキオキサン球状微粒子の製造方法を提供することにある。

## 《課題を解決するための手段》

本発明の上記の諸目的は一般式



（但し、Aはアミノ基、エポキシ基及びビニル基から選ばれる基、又はそれらの官能性基を少くとも1つ有する一価の有機基、 $n/(m+n)$ は0.001～0.400であり、m及びnは正の整数である。）で示されることを特徴とする球状ポリオルガノシリセスキオキサン微粒子及びその製造

方法によって達成された。

本発明で得られるポリオルガノシリセスキオキサン球状微粒子は、一般式

CH<sub>3</sub>Si(OR)<sub>2</sub> : (II) で表されるメチルトリアルコキシラン及びその部分加水分解物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物と、一般式 ASi(OR)<sub>2</sub> : (III) で表されるオルガノトリアルコキシラン及びその部分加水分解物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物との混合物を原料として製造される。但し、一般式 (II) 及び (III) 中の R は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基である。

上記のアルコキシシランは、相当するトリクロロシランを適当なアルコールでアルコキシ化することにより容易に得られる。

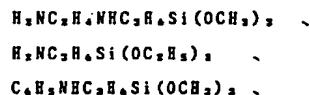
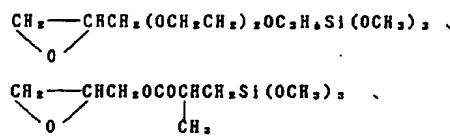
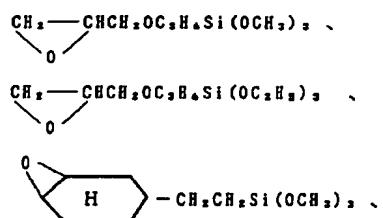
一般式(Ⅱ)で表されるメチルトリアルコキシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等を挙げることができ、一般式(Ⅲ)で表されるオルガ

$$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン。

又、これらのアルコキシランの部分加水分解物は、対応するアルコキシランを完全に加水分解するに要する理論量より少量の水を存在させることにより容易に得ることができる。

本発明の一般式（Ⅰ）で示されるポリオルガノシルセスキオキサン微粒子は、一般式（Ⅱ）で示されるメチルトリアルコキシラン及びその部分加水分解物とからなる群から選択される少なくとも1種の化合物（以下、メチルトリアルコキシランと略す）と、一般式（Ⅲ）で示されるオルガノトリアルコキシラン及びその部分加水分解物とからなる群から選択される少なくとも1種の化合物（以下、オルガノトリアルコキシランと略す）とを目的とするモル比に応じて混合した原料（以下この混合物を「原料であるアルコキシラン」と略す）を、アルカリ性又は酸性物質を含む水溶液中で加水分解・縮合させた後中和し乾燥す



ることにより得られる。

一般式 (I) において、A 基のモル分率  $n/(m+n)$  は、0.001~0.400 であり、特に 0.005~0.200 であることが好ましい。

A基のモル分率が0.001以下の場合には、A基に起因する反応性の機能が現れないため、ボリメチルシルセスキオキサン微粒子使用によって生ずる優れた潤滑性等の持続性を改善することができず、0.400以上の場合にはメチル基による潤滑性、撥水性、離型性などの特性が損なわれるので好ましくない。

前記本発明の反応で使用されるアルカリ性物質は、加水分解・縮合反応のためのアルカリ触媒であり、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム（いずれも結晶水を有するものを含む）等のアルカリ金属炭酸塩、アンモニア又はモノメチルアミ

ン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン等のアミン類を使用することができる。

これらの内、特に水への溶解性、触媒活性及び目的とする球状の微粒子を効率良く得る点から、アルカリ金属水酸化物及びアンモニアが有利である。アンモニアとしては、一般に市販されているアンモニア水溶液(濃度28%)を使用することができる。アルカリ触媒としてアルカリ金属水酸化物を含む水溶液を用いる場合の触媒濃度は、0.01~0.20 mol/kgの範囲が好ましい。

0.01 mol/kg以下では粒子同志の融合が起こりゲル化するし、0.2 mol/kg以上ではアルカリ性が強すぎるため加水分解速度が速くなりすぎて、不定形ゲル体が生成するので好ましくない。

加水分解・縮合反応は、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液中に一般式(Ⅱ)又は(Ⅲ)で示される前記アルコキシランを攪拌しながら滴下することにより行う。反応温度は特に制限されるも

のではないが0~80°C程度が好ましく、特に5~50°Cが好ましい。0°C以下では氷結する場合があり、80°Cよりも高温では加水分解速度が速すぎて不定形ゲル体の生成が起こり易くなるので好ましくない。

反応の際の攪拌は特に制限されるものではないが、ホモジナイザーのような剪断力の大きな攪拌を行った場合には粒子同志の衝突により不定形ゲル体が生成するため好ましくない。従って、攪拌羽根による10~1,000 rpm程度の攪拌が好ましく、特に20~300 rpmとすることが好ましい。10 rpm以下でのゆるやかな攪拌では粒子同志の融合が起こるためゲル化するし、1,000 rpm以上では粒子同志の衝突により不定形ゲル体が生成するので好ましくない。

又、原料であるアルコキシランの滴下速度は、速すぎても遅すぎても目的とする球状のポリオルガノシルセスキオキサン微粒子が得られない。

一般には、アルカリ金属水酸化物の水溶液の量 $V_1$ と滴下するアルコキシランの量 $V_2$ との總

## 11

量 $V_1 + V_2 = V$  (kg)と該アルコキシランの滴下速度 $v$  (g/min)の比 $v/V$ が0.6~6.0 (g/kg·min)、特に0.8~4.0の範囲になるように滴下することが好ましい。

この $v/V$ が6.0より大きい場合は、滴下速度が速すぎるため加水分解・縮合反応の反応熱による温度上昇があり、たとえ温度上昇を制御したとしても不定形ゲル体が生成するため好ましくなく、0.6より小さい場合には、滴下速度が遅すぎるとためポリオルガノシルセスキオキサン球状微粒子の成長速度にばらつきが生じ、粒径分布の広い粒子が得られるため好ましくない。

実際の製造に際しては、略30分から6時間の間、好ましくは1時間から4時間の間に滴下を終了させることが好ましい。

又、反応を完結させるため、滴下後約1時間以上の後攪拌を行うことが好ましい。

アルカリ金属水酸化物を含む水溶液と滴下する原料であるアルコキシランの量比については特に制限はなく、該アルコキシランのアルコキシ

## 12

基を加水分解するに必要な理論量の2倍以上の水を含む量があればよいが、目的物の球状且つ粒径分布の狭い粒子を得る上から、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液100重量部に対して、アルコキシラン5~50重量部、特に10~40重量部とすることが好ましい。5重量部以下の場合には、生成粒子が細かすぎて目的の粒径分布のものが得られない。一方、50重量部以上の場合には、副生するアルコールにより加水分解反応が阻害されて反応時間が長くなり、微粒子の成長速度にばらつきが生じ粒径分布の広い粒子となるので好ましくない上、粒子同志の衝突頻度が高くなり、不定形ゲル体の生成等の問題を生じる。

アルカリ性触媒としてアンモニアを用いる場合のアンモニアの濃度としては0.02~10.0重量%の範囲が好ましい。0.02重量%以下では粒子同志の融合が起こりゲル化するし、10.0重量%以上では不定形ゲル体が生成するため好ましくない。

加水分解・縮合反応は、アンモニア水溶液又は

水と有機溶剤との混合液の水溶液に、原料であるアルコキシランを攪拌しながら滴下することにより行うが、別の方法として、該アルコキシラン及び／又は該アルコキシランと有機溶剤との混合液を上層にし、アンモニア水溶液及び／又はアンモニアと有機溶剤との混合液を下層にして、これらの界面で加水分解・縮合反応を行わせることもできる（これを以下「界面反応法」とする）。この場合の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、n-ブタノールのようなアルコール類；ジメチルケトン、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類；脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素系溶剤等が例示される。有機溶剤の配合量は特に制限されるわけではないが、水と有機溶剤の合計量100重量部に対し20重量部以下であることが好ましい。

反応温度は特に制限されるものではないが、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同じ理由で0～80°C程度、特に5～50°Cとすることが好ましい。

い。

反応における攪拌条件は、反応を滴下法によって行う場合と界面反応法によって行う場合とで異なる。滴下法においては、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同様の理由で10～1,000 rpm、特に20～300 rpmとすることが好ましいが、界面反応法においては、目的とする球状の粒子、特に粒度分布の狭い粒子を得るために、2～100 rpm程度の攪拌速度とすることが好ましく、特に5～50 rpmとすることが好ましい。

攪拌速度が大きすぎると、反応前の原料であるアルコキシランがアルカリ溶液中に巻き込まれ、アルカリ溶液中で加水分解・縮合反応が急速に起こって粒子同志が付着するので好ましくない。又攪拌速度が小さすぎると、界面反応によって生成する粒子が下層のアルカリ溶液中に分散しにくいため沈降して凝集し、不定形ゲル体が生成する。

従って本発明においては、上記条件により上層の原料であるアルコキシランの層が消失するまで反応を行い、更に攪拌を続ける。この攪拌時間

15

は、目的とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造量等により異なるが、1～10時間程度が好ましい。

又、アンモニアを触媒として用いる滴下法における原料たるアルコキシランの滴下速度は、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同様の理由により、アンモニア水溶液又は水と有機溶剤との混合液の量 $V_3$ と、滴下する原料たるアルコキシランの量 $V_4$ との総量 $V_3 + V_4 = V'$  [kg]と該アルコキシランの滴下速度 $v'$  [g/min]の比 $v' / V'$  が $0.6 \sim 6.0$  [g/kg·min]、好ましくは $0.8 \sim 4.0$  [g/kg·min]の範囲となるように滴下を行う。

実際の製造に際しては、30分～6時間、特に1～4時間の間に滴下を終了させるようにすることが好ましい。

又、アンモニア水溶液又は水と有機溶剤との混合液と原料たるアルコキシランとの量比については、アルコキシランのアルコキシ基を加水分解するのに必要な理論量の2倍以上の水を含む量

16

があれば良いが、目的とする球状の、特に粒径分布の狭い粒子を得るために、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同様の理由により、アンモニア水溶液又は水と有機溶剤との混合液100重量部に対して、原料たるアルコキシランが5～50重量部であることが好ましく、特に10～40重量部とすることが好ましい。

本発明においては必要に応じて、以上の方法により製造した懸濁液中に残存するアルカリ触媒を中和する。アルカリ金属水酸化物触媒を使用した場合には、酸性物質であればいかなる中和剤でも使用することができるが、中和後の洗浄を容易にするためには塩酸、硫酸、炭酸、酢酸、ギ酸等を使用すれば良い。一方アンモニア触媒を使用した場合には、中和剤として酢酸、ギ酸等の有機酸を使用することができるが、中和剤を用いなくても製造した懸濁液を50～100°Cに昇温処理することにより容易にアンモニアを除去することもできる。

このようにして得られた中性の懸濁液を遠心分

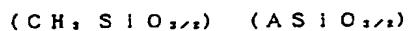
17

—497—

18

離法或いは遠心濾過法等により脱水し、得られたペースト状物を100~250℃で加熱乾燥するか、又は懸濁液を直接スプレードライヤー等により乾燥した後ジェットミル粉碎機等を用いて解碎を行うことにより、少なくとも95%以上の收率で球状のポリオルガノシルセスキオキサン粉末が得られる。

このようにして得られたポリオルガノシルセスキオキサンは一般式



(但し、 $n / (m+n)$  は 0.001~0.400 であり、m 及び n は正の数である。) で表され、その形状が各々独立した真球状ないし略真球状である。又、反応条件を選択することにより得られた球状ポリオルガノシルセスキオキサン粒子の平均粒子径を 0.5~4.0 μm とし、粒径分布が平均粒径の ±30% の範囲内にあるものの割合を 80 重量% 以上にすることも容易である。

本発明で得られる球状ポリオルガノシルセスキ

オキサン微粒子は、各種合成樹脂の充填材及び添加剤として、例えば合成樹脂フィルム、紙などのすべり性の付与や離型性付与及び補強剤として用いられる。又、エポキシ樹脂やウレタン樹脂等をビヒクルとする耐熱塗料の体质顔料として、従来のタルクやマイカ粉の代わりに使用することができる。特に粒径分布を極めて狭くすることができることから、塗料などにおいてその薄膜の厚さが厳しく限定されるような用途に適している。

その他、半導体封止材料としてのエポキシ樹脂の応力緩和剤、磁気記録媒体のテープ滑性改良剤、カーワックスなどのつや出し剤に配合して光沢を保持したままつや出し剤の研磨性や作業性の向上を図る充填剤として、又離型剤に配合してタイヤ用離型剤やウレタン用離型剤のすべり性を向上させる充填剤として、従来のタルクやマイカ粉の代わりに使用することができる。

#### 《発明の効果》

本発明の球状ポリオルガノシルセスキオキサンは、アミノ基、エポキシ基及びビニル基のうち何

19

れかの基を官能基として有しているので、これをエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の補強剤として用いた場合には、該ポリオルガノシルセスキオキサンの球状微粉末と樹脂中のエポキシ基、アミノ基又はビニル基が結合するので、樹脂の、強度等の機械的諸特性が向上するのみならず、優れた潤滑性、撥水性、離型性等の諸特性の持続性も改善される。

#### 《実施例》

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1.

プロペラ型攪拌翼、滴下ロート及び冷却用ジャケット付の 60 ℥ のステンレス製容器に水 3.9. 9 kg 並びに KOH 100 g を入れて 15℃ に冷却した。回転数 200 rpm で攪拌しながらメチルトリメトキシシラン 1.2. 920 g と 3-アミノプロピルトリメトキシシラン 8.95 g の混合液を滴下ロートにより 2 時間かけて滴下し (v/v = 2.1 g / kg · min) 、その間、温度を 20

20

℃、攪拌を 200 rpm として一定に保った。滴下終了後更に 1 時間攪拌を継続した後、酢酸 10.7 g を添加して中和した。生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱水と水洗を 2 回くり返してケイキ状にし、次いで乾燥器を用いて含水率が 2.0% 以下になるまで 150℃ で乾燥した。

次に、生成した粉末をジェットミルで解碎して自由流動性に優れた白色粉末 6.490 g を得た。

この白色粉末を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ 2 μm の粒径の真球状の微粒子であった。コールターカウンター (MODEL TA-II型) にて上記微粒子の粒径分布を測定したところ平均粒径は 1.7 μm であり、1.2~2.2 μm の範囲内に全粒子の 87% 以上が含まれていた。

得られた粉末のアミノ基含有量 (アミノ価) を、下記の方法により測定したところアミノ価は 0.029 mol/100g であった。

次に、得られた粉末をキシレン中 130℃ で 2 時間リフラックスし、乾燥してからアミノ価を測定したところ、リフラックス前との差は認められ

21

—498—

22

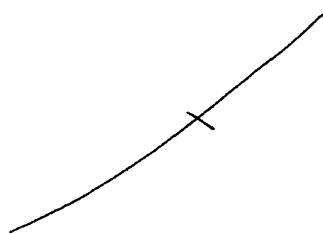
なかった。この事から、測定されたアミノ基は全てポリオルガノシルセスキオキサン微粒子に結合されたものであることが実証された。

(アミノ価の測定法)

清浄なビーカー(容量 100 ml)に、試料約 1.0 g を精秤し、イソプロピルアルコールとトルエンの 1:1 混合液 50 ml を加えて充分攪拌分散させた後、自動滴定装置を用いて N/10 塩酸溶液で滴定し消費された塩酸量からアミノ価を算出する。

実施例 2 及び 3

第 1 表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例 1 と同様の操作を行い、第 1 表に示すポリオルガノシルセスキオキサン粉末を得た。



2 3

実施例 4 及び 5

第 2 表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例 1 と同様の操作を行い、第 2 表に示すポリオルガノシルセスキオキサン粉末を得た。

得られた粉末のエポキシ基含有量(エポキシ価)を、下記の方法により測定したところ第 2 表に示すような結果が得られた。

次に、得られた粉末をキシレン中で 130 ℃ で 2 時間リフラックスし、乾燥してからエポキシ価を測定したところ、リフラックス前のエポキシ価との差異は認められなかった。この事から、測定されたエポキシ基は全てポリオルガノシルセスキオキサン微粒子に結合されたものであることが実証された。

(エポキシ価の測定法)

試料約 2 g を正確に秤量して 100 ml 共栓付フラスコに入れ、10 ml の塩酸-ジオキサン溶液(濃塩酸 1.5 ml を精製しジオキサン 100 ml に混合した溶液で使用直前に調整した溶液を正確に 10 ml 採取する)に溶解した後、得られた溶液を

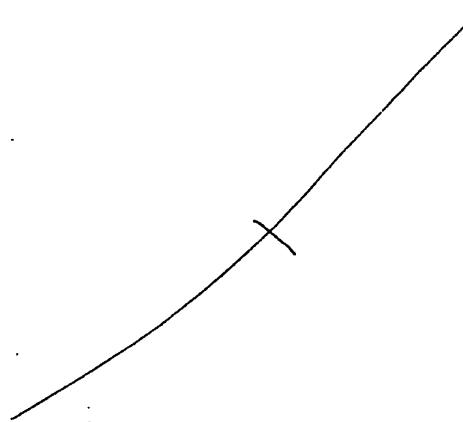
第 1 表

項目	実施例	2	3
配 合	CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (g)	1.0, 8.80	1.2, 9.20
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (g)	3, 5.80	—	
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (g)	—	1, 1.12	
水 (kg)	3.9, 9	3.9, 9	
量 KOH (g)	1.00	1.00	
加水分解温度 (℃)	20	20	
反応 時間 (時間)	2	2	
攪拌回転数 (rpm)	100	150	
条件 中和剤 (AcOH) (g)	1.00	1.00	
v/v (g/kg · min)	2, 2	2, 2	
收 量 (g)	6, 9.96	6, 7.01	
生 产 粒子形状 真球状 真球状			
成 体積平均粒径 (μm)	1.7	1.8	
粒径分布*	82 (%)	87 (%)	
物 アミノ価 (mol/100 g)	0, 0.93	0, 0.24	

\* 粒径分布：平均粒子径の ± 30 % の範囲内に存在する粒子の全粒子に占める割合

2 4

10 分間放置し、次いで中性のエチルアルコールを約 20 ~ 30 ml 加えた。過剰の塩酸を、フェノールフタレンを指示薬として 0.1 N 奇性ソーダ溶液で滴定し、計算によりエポキシ基含有量を算出する。



2 5

2 6

第 2 表

項目	実施例		5
	4	5	
CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(g)	8. 840	8. 840
CH <sub>2</sub> O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(g)	1. 180	—
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(g)	—	1. 230
水	(kg)	39. 9	39. 9
KOH	(g)	100	100
加水分解速度	(℃)	20	20
滴下時間	(時間)	2	2
攪拌回転数	(rpm)	100	100
中和剤 (KOH)	(g)	100	100
v/V	(g/kg · min)	1. 7	1. 7
収量	(g)	4. 930	5. 083
粒子形状		真球状	真球状
体積平均粒径	(μm)	1. 6	1. 5
粒径分布 *	(%)	90	88
エポキシ価 (mol/100g)		0. 039	0. 040

\* 粒径分布：平均粒子の±30%の範囲内に存在する粒子の全粒子に占める割合

## 実施例 6.

プロペラ型攪拌翼、還流器、滴下ロート、スチーム及び冷却用ジャケット付の60ℓのステンレス製容器に28%アンモニア水4kgと水36kgを入れ15℃に冷却した。回転数170rpmで攪拌しながらメチルトリメトキシシラン1.535gを滴下ロートにより15分かけて滴下し、引き続きメチルトリメトキシシラン1.1.385gとアーテミノプロビルトリメトキシシラン895gの混合液を滴下ロートにより2時間かかって滴下し( $v/V = 2.0 \text{ g/kg} \cdot \text{min}$ )、その間、温度を20℃、攪拌速度を170rpmとして一定に保った。滴下終了後、スチームで加熱して80℃で還流させ、この温度で1時間攪拌を続けた。冷却後、生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱水と水洗を2回くり返してケーキ状にし、次いで乾燥器を用いて含水率が2.0%以下になるまで150℃で乾燥した。生成した粉末をジェットミルで解碎して自由流動性に優れた白色粉末6.620gを得た。得られたポリオルガノシリ

セスキオキサンは、平均粒径が1.9μmの真球状の微粒子で、平均粒径の±30%の範囲内に全粒子の84%以上が含まれていた。得られた粉末について実施例1と同様にしてアミノ価を測定したところ0.032mol/100gであった。更に、キシレン中でリフラックス、乾燥した後にアミノ価を測定したところ、アミノ価はリフラクス前と差がなかった。

## 実施例7.

プロペラ型攪拌翼、滴下ロート及び冷却用ジャケット付の60ℓのステンレス製容器に、水39.9kgとKOH 100gを入れて15℃に冷却した。回転数200rpmで攪拌しながらメチルトリメトキシシラン9.520gとビニルトリメトキシシラン740gの混合液を滴下ロートにより2時間かかって滴下し( $v/V = 1.7 \text{ g/kg} \cdot \text{min}$ )、その間、温度を20℃、攪拌を200rpmとして一定に保った。滴下終了後更に1時間攪拌を継続した後、酢酸100gを添加して中和した。生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱

水と水洗を2回くり返してケーキ状にした。これを乾燥器を用いて含水率が2.0%以下になるまで150℃で乾燥した。

次に、生成した粉末をジェットミルで解碎して自由流動性に優れた白色粉末4.932gを得た。

この白色粉末を電子顕微鏡で観察したところ、粒径がほぼ2μmの真球状の微粒子であった。コールターカウンター(MODEL TA-II型)にて上記微粒子の粒径分布を測定したところ平均粒径が1.7μmであり、1.2~2.2μmの範囲内に全粒子の93%以上が含まれていた。

得られた粉末のビニル基含有量(ビニル価)を、下記のWij's法により測定したところビニル価は0.09mol/100gであった。次に、得られた粉末をキシレン中で130℃で2時間リフラックスし、乾燥した後同様にしてビニル価を測定したところ、ビニル価はリフラックス前と差がなかった。この事から、測定されたビニル基は全てポリメチルビニルシルセスキオキサン微粒子のものであることが実証された。

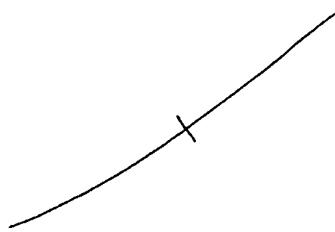
## &lt;Wij's法による測定方法&gt;

酢酸1.5mℓにサンプル約0.5gを懸濁させ、これにWij's液(0.2N 塩化ヨウ素-酢酸溶液)2.5mℓを加えて25℃で2時間恒温の暗所に置き、ビニル基に塩化ヨウ素を反応させる。

次いで20重量%のヨウ化カリウム水溶液1.5mℓ及び水100mℓを加えて、遊離するヨウ素を0.1Nチオ硫酸ナトリウム水溶液にてデンプン終点まで滴定し消費されたヨウ素量からビニル基を算出する。

## 実施例8~11

第3表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例7と同様の操作を行い、第3表に示すポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末を得た。



3 1

## 実施例12.

プロペラ型攪拌翼、還流器、滴下ロート、ステーム及び冷却用ジャケット付の60ℓのステンレス製容器に28%アンモニア水4kgと水3.6kgを入れ15℃に冷却した。回転数170rpmで攪拌しながらメチルトリメトキシシラン9.860gとビニルトリメトキシシラン3.70gの混合液を滴下ロートにより2時間かかるて滴下し( $v/V = 1.7\text{ g/kg}\cdot\text{min}$ )、その間の温度を20℃、攪拌速度を170rpmとして一定に保った。滴下終了後、ステームで加熱して80℃で還流させ、この温度で1時間攪拌を続けた。冷却後、生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱水と水洗を2回くり返してケーキ状にした。これを乾燥器を用いて含水率が2.0%以下になるまで150℃で乾燥した。生成した粉末をジェットミルで解碎して自由流動性に優れた白色粉末4.942gを得た。このものは、平均粒径が1.9μmの真球状の微粒子で、平均粒径の±30%の範囲内に全粒子の90%以上が含まれていた。得られた

第3表						
	実施例	8	9	10	11	
配合	メチルトリメトキシシラン(g)	9.860	8.840	8.160	12.240	
合	ビニルトリメトキシシラン(g)	3.70	1.480	2.220	1.480	
量	触媒水溶液(kg)	40	40	40	40	
	KOH(g)	100	100	100	100	
反	加水分解温度(℃)	20	20	20	20	
応	滴下時間(時間)	2	2	2	2	
条	攪拌回転数(rpm)	100	100	100	50	
件	AlcOH(g)	100	100	100	100	
	v/V(g/kg·min)	1.7	1.7	1.7	2.1	
生	重量(g)	4.954	5.016	5.023	6.615	
成	粒子形状	真球状	真球状	真球状	真球状	
物	平均粒子径(μm)	1.6	1.8	2.0	1.8	
	粒径分布*	(%)	93	90	88	89
	ビニル価(mol/100g)	0.05	0.19	0.21	0.15	

\*:平均粒径の±30%の範囲内に存在する粒子の全粒子に占める割合

3 2

粉末についてWij's法によりビニル価を測定したところ0.05mol/100gであった。更にキシレン中でリフラックスし、乾燥してビニル価を測定したがリフラックス前と差はなかった。実施例13.

実施例12で使用したものと同じステンレス製容器に28%アンモニア水溶液1.25kgと水4.8.75kgを入れて15℃に冷却した。このアンモニア水溶液にメチルトリメトキシシラン6.690gとビニルトリメトキシシラン8.10gとの混合物を、5rpmで攪拌機を回しながらアンモニア水溶液に混ざらないようにすみやかに加え、上層がアルコキシシラン層、下層がアンモニア水溶液層となった2層状態になるようにした。次いで攪拌速度を20rpmにしてアルコキシシランとアンモニア水溶液の界面において反応を進行させた。3時間反応を続けたところ上層のアルコキシシラン層は完全に消失した。その間、温度を20℃、攪拌速度を20rpmとして一定に保った。反応終了後、実施例12の場合と同様に加熱

3 3

—501—

3 4

還流を行い、生成した懸濁液から実施例1-2の場合と同じ方法によって白色粉末3, 770gを得た。

このようにして得たポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末は、平均粒径が1.8μmの真球状の微粒子で、平均粒径の±30%の範囲内に全粒子の92%以上が含まれていた。得られた粉末のビニル価を測定したところ、0.15mol/100gであった。

#### 比較例1。

アルコキシシランとしてメチルトリメトキシシラン6, 690gとビニルトリメトキシシラン810gの混合物を用いる代わりにメチルトリメトキシシラン7, 480gを用いた外は実施例1-3と全く同様にして白色のポリメチルシルセスキオキサン粉末3, 420gを得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン粉末は、平均粒径が1.8μmの真球状の微粒子であり、平均粒径の±30%の範囲内に全粒子の89%以上が含まれていた。又、得られた粉末のビニル価は

0.02/100gであった。

#### 実施例1-4。

両末端ジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃における粘度が500c<sub>s</sub>のポリメチルビニルシロキサン100部と、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、且つメチルハイドロジエンシロキシ単位からなる、25℃における粘度が20c<sub>s</sub>のポリメチルハイドロジエンシロキサン5部を容器に取り、充分に攪拌混合した。次に、得られた混合物に実施例1-3で得られたポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末を第4表に示す如く加えてそれぞれ混合し、均一なシリコーン組成物1-3を得た。

比較のために、ポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末の代わりに前記比較例1で得たポリメチルシルセスキオキサン粉末、又はアエロジルA-200(微粉末シリカ、日本アエロジル製、商品名)を用いた外は上記と全く同様にしてシリコーン組成物4及び5を得、更に、ポリメチルビニルシルセスキオキサンを使用しない外は上記と

#### 3 5

全く同様にしてシリコーン組成物6を得た。

各シリコーン組成物1-6について、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体(白金濃度0.5%)2部を加えて均一に混合し、得られたシリコーン組成物を厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリエチレンラミネート紙にオフセット印刷機で1g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、140℃で30秒間加熱して硬化させた後、すべり性、離型性及び離型耐久性の各項目について評価を行った。各評価方法は次の通りである。

##### 〈すべり性〉

処理したフィルムと未処理のフィルムとの静摩擦係数を静摩擦係数測定器(新東科学製)を用いて測定し、すべり性を評価した。

##### 〈離型性〉

ポリエチレンラミネート紙のシリコーン処理面に、アブリケーターを用いてアクリル溶剤型の粘着剤BPS-5127(東洋インキ製造)を130μm(ウェット)塗布し、100℃で3分間乾燥した後64g/m<sup>2</sup>の上質紙を貼り、2Kg

#### 3 6

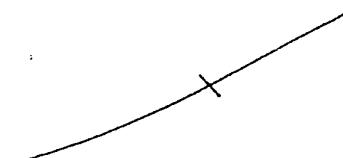
の圧着ローラーで1往復圧着し、室温で1日エージングした後オートグラフで剥離力(g/5cm)を測定して離型性を評価した。

##### 〈離型耐久性〉

ポリエチレンテレフタレートフィルムのシリコーン処理面にルシラー31Bテープ(日東電工製、商品名)を貼り、2Kgの圧着ローラーで1往復圧着した後手ではがし、離型がスムーズにいかなくなるまでこの操作を繰り返し、下記の基準に基づいて評価した。

離型回数	評価基準
20回<	○
5~20回	△
5回>	×

各評価の結果は第4表に示した通りである。



#### 3 7

#### 3 8

第4表

項目	組成物 No.	本発明比較例					
		1	2	3	4	5	6
配	ポリメチルシリルシロキサン	100	100	100	100	100	100
	ポリメチルハイドロジエシロキサン	5	5	5	5	5	5
	ポリメチルビニルシリルセスキオキサン	5	20	50			
合 (部)	ポリメチルシリルセスキオキサン			20			
	アエロジルA-200					5	
評 価	白金触媒	2	2	2	2	2	2
	静電誘導率		0.17	0.12	0.11	0.13	0.22
	剝離強度 (g/cm)	120	200	250	153	235	136
	離型耐久性	○	○	○	×	×	△

39

にしてエポキシ樹脂組成物C及びDを得た。

このようにして得られた樹脂組成物を、成型金型に流し込んで150℃で3時間加熱硬化させた。

得られた成型物の破断面を電子顕微鏡で観察して、エポキシ樹脂と微粉末粒子との密着性と相溶性を評価したところ、第5表の結果が得られた。

第4表の結果は、本発明の組成物が優れたすべり性を有するのみならず、特に離型性において従来のものに比して耐久性が優れていることを実証するものである。

## 実施例15.

エピコート828(シエル化学錠製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の商品名:エポキシ当量190~210、分子量330)100部にトリエチレンテトラミン10部、実施例1で得られたアミノ基含有ポリオルガノシリセスキオキサン粉末10部を配合し、室温で10分間混合攪拌してエポキシ樹脂組成物Aを得た。同様にして、アミノ基含有ポリオルガノシリセスキオキサン粉末の代わりに実施例4で得られたエポキシ基含有ポリオルガノシリセスキオキサン粉末10部を配合し、上記と同様にしてエポキシ樹脂組成物Bを得た。

比較組成物として、アミノ基含有ポリオルガノシリセスキオキサン粉末の代わりに比較例1で得られたポリメチルシリルセスキオキサン粉末又はアエロジルA-200、10部を配合して上記と同様

40

第5表

項目	樹脂組成物	本発明比較例			
		A	B	C	D
合 (部)	エピコート828	100	100	100	100
	トリエチレンテトラミン	10	10	10	10
	アミノ基含有ポリオルガノシリセスキオキサン	10			
	エポキシ基含有ポリオルガノシリセスキオキサン				
	ポリメチルシリルセスキオキサン			10	
	アエロジルA-200			10	
エポキシ樹脂との密着性		良好	良好	不良	不良

41

—503—

42

第5表の結果は、本発明の微粉末微粒子がエポキシ樹脂との相溶性が良好で極めて良く密着することを実証するものであり、これによって、本発明の微粒子を使用することにより得られる諸特性の持続性が著しく改善されることが理解される。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 滝 田 清 庫